

П.І. ДІДЕНКО

Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України, м. Київ

АЕРОЗОЛИ І ЇХ ШКІДЛИВІСТЬ ДЛЯ НАСЕЛЕННЯ УКРАЇНИ

Досліджено аерозолі вугільної, металургійної, хімічної, будівельної промисловості і їх елементний склад. Найгостріші проблеми забруднення навколишнього середовища в Україні - Донецькій, Дніпропетровській і Луганській областях, які водночас є найбільш промислово розвинутими регіонами (в м. Жовті Води виявлено високі концентрації радону і торону). Виявлено існування приповерхневого дефектного шару в природному кварці, з допомогою якого можна робити висновок про шкідливість кварцових аерозолів. Дослідження зразків легеневих клітин з аерозолями хворих людей дозволяє прогнозувати, наскільки вони шкідливі для організму людей.

Забруднення атмосферного повітря

Атмосферне повітря є важливим фактором життєдіяльності людини. На сьогоднішній день забруднення повітря – постійно діючий чинник негативної дії на здоров'я людини. Будь-яка небажана зміна складу земної атмосфери в результаті надходження в неї різних газів, водяної пари і твердих частинок (під впливом природних процесів або в результаті діяльності людини) впливає на здоров'я людини. Приблизно 10 % забруднювачів потрапляють в атмосферу внаслідок природних процесів: вулканічні виверження, які супроводжуються викидами в атмосферу попелу, розпилених кислот і отруйних газів, лісових пожеж, пилових бур і т.п. Інші 90 % забруднювачів мають антропогенне походження. Основні їх джерела: спалювання викопного палива на електростанціях, заводах і двигунах автомобілів; виробничі процеси, не пов'язані зі спалюванням палива, але які призводять до запилення атмосфери; видобутку вугілля відкритим способом, вибухові роботи (кар'єри); стики труб на нафтоперегінних і хімічних заводах; зберігання відходів (хвостосховища) та ін. Забруднюючі речовини осідають на земну поверхню у вигляді твердих частинок, крапель або хімічних сполук, розчинених в атмосферних опадах та ін. Хімічні сполуки вступають в реакції із забруднювачами атмосфери або з компонентами повітря (киснем, азотом і водяною парою) з утворенням смогу, кислотних дощів та ін. Серед відходів (шлак, зола, сажа, вугільний пил) вугільних теплоцентралей, котельних часто трапляються і радіоактивні. В приземному шарі атмосфери знаходяться радіоактивні гази, в результаті альфа-розпаду яких утворюються дочірні продукти розпаду: полоній, свинець, вісмут і талій.

Джерела забруднення території України аерозолями

На сьогоднішній день ще багато джерел забруднювачів повітря залишаються недостатньо вивченими. Це стосується, насамперед, аерозольних і пилових забруднювачів атмосфери, на поверхні яких можуть адсорбуватися шкідливі для здоров'я людини різні речовини, включаючи продукти розпаду радіоактивних газів. Хімічні реакції за участю нейтральних речовин на поверхні аерозолів можуть призводити до їх каталітичних перетворень у токсичні сполуки, які потрапляють в організм людини при їх вдихуванні. Інтерес до негативного впливу аерозолів на здоров'я населення поновився, коли було встановлено кореляцію між підвищенням захворюваності людей та концентрацією аерозольних частинок над міськими територіями [1-5]. Однак, детальні механізми, через які реалізується ця тенденція, невідомі, бо систематичне вивчення хімічного складу і реакцій на поверхні забруднювачів не було проведене до цього часу, а

сучасні методи контролю навколишнього середовища обмежені моніторингом і не включають надійного прогнозування можливих наслідків від дії цих забруднювачів.

Оцінка і тим більше прогноз стану атмосфери є дуже складною проблемою. Прогноз стану атмосфери здійснюється за комплексними даними. До них відносяться результати моніторингових спостережень щодо закономірностей міграції і трансформації забруднюючих речовин в атмосфері, особливості природних і антропогенних процесів забруднення повітряного басейну над територією, яка вивчається, вплив рельєфу, метеорологічних та інших факторів на розподіл забруднювачів в навколишньому середовищі.

В Україні одним із головних забруднювачів атмосфери є промисловий пил і аерозолі, які спричиняють небезпеку для здоров'я людини [2]. Виробництво енергії є джерелом половини, а важка промисловість – чверті забруднення пиловими частинками в Україні. Локалізація забруднення промисловим пилом в Європі має два максимуми: на німецько-польському кордоні та на сході України, де знаходиться велика кількість промислових підприємств, пов'язаних з вугільною, металургійною (чорна і кольорова), хімічною, будівельною промисловістю та ін. Небезпеку представляють аерозолі, які виникають в кар'єрах і шахтах при подрібненні порід, вуглевидобуванні тощо. Вони здатні потрапляти в організм людини безпосередньо в момент їх утворення. Неабияку роль у високому рівні шкідливості таких аерозолів відіграє кварц, який утворюється в процесі механічного подрібнення порід [6, 7].

Інтенсивне забруднення приземного шару атмосфери відбувається в мегаполісах і великих містах, промислових центрах із-за широкого розповсюдження в них автотранспортних засобів, теплоелектроцентралей, котелень та інших енергетичних установок, які працюють на вугіллі, мазуті, дизельному паливі, природному газі та бензині. При згорянні органічного палива в атмосферу з димовими викидами поступають радіоактивні елементи: K, U, Th, Ra та ін. Якщо як паливо використовується донецьке вугілля, то радіаційна обстановка навколо теплоелектростанцій характеризується наявністю радіоактивних елементів: U, Th, Ra, Pb, Po [8].

Аерозолі представляють небезпеку із-за трансграничних перенесень, оскільки міграція їх може створювати несподівані комбінації сполук за рахунок синергізму.

Різновидності аерозолів

У вугіллі елементи-домішки по-різному розподілені між органічними і мінеральними компонентами речовини. Це особливо важливо, оскільки від розподілу елементів-домішок між компонентами залежить чи залишаться вони у складі золи і шлаків при згорянні вугілля, чи будуть викинуті в атмосферу в газовій і аерозольній фазах продуктів згорання. Мінеральна частина вугілля, в основному, складається з глини, кварцу, польових шпатів, карбонатів, сульфідів заліза та ін.

Викиди теплоелектростанцій містять головним чином сполуки, які беруть активну участь у життєвому циклі. Деякі з цих елементів і речовин здатні активно взаємодіяти з поверхнею аерозольних частинок, які одночасно формуються. Серед них:

- токсичні гази: оксиди сірки, азоту і ванадію;
- складні поліциклічні ароматичні вуглеводні канцерогенної дії: бензпирен і формальдегід;
- пари кислот, зокрема плавикової, яка активно взаємодіє з кварцовими частинками з утворенням токсичного SiF_4 [9];
- токсичні метали (As, Cd, Hg, Pb, Tl, Cr, Na, Ni, V, B, Sb, Co, Be та ін.).

При спалюванні вугілля аерозолі часто формуються в умовах високої концентрації продуктів неповного його згорання і вважаються сильними токсинами, канцерогенами і мутагенами. При цьому температура в реакційній зоні достатньо висока, щоб забезпечити інтенсивну адсорбцію і дифузію цих шкідливих речовин всередину аерозольної частинки.

Для кварцових аерозолів у складі золи-виносу при згорянні вугілля і органіки особливу актуальність має модифікація поверхні SiO_2 метанолом ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$). Подальша високотемпературна обробка супроводжується утворенням реактивного кремнезему [10], який має значну хемосорбційну активність завдяки обірваним ненасиченим зв'язкам $\equiv\text{Si}-$. Якщо одновалентні метали взаємодіють переважно з оболонкою аерозольної частинки (насичуючи зв'язки типу $\equiv\text{Si}-$ і $\equiv\text{Si}-\text{O}$), то інші здатні дифундувати в її об'єм, розміщуючись у міжвузловому просторі. Кварцова аерозольна частинка здатна стати справжнім мікроконтейнером для перенесення токсичних речовин.

Забруднення повітря в приміщеннях будівель

Забруднення повітря в приміщеннях будівель є основною причиною захворювань людей. Головні джерела цього забруднення - радон, продукти неповного згорання, хімічні речовини, аерозолі кар'єрів і шахт та ін. Вважається, що опромінення радоном знаходиться на другому місці серед факторів, які викликають рак легенів у людей. При неповному згорянні палива в печах, каминах та інших нагрівальних пристроях, а також при курінні утворюються канцерогенні речовини. В будівлях головний неспокій спричиняє чадний газ, оскільки він безбарвний і не має ні запаху, ні смаку. Поза сумнівом, головним забруднювачем повітря приміщень, а отже, і дуже небезпечним для здоров'я людей є сигаретний дим, який буває причиною раку легенів і безлічі інших хвороб органів дихання і серця. Навіть люди, знаходячись в одному приміщенні з тими, що палять (так звані пасивні курці), піддають себе великому ризику. Вдихання азбестових волокон викликає прогресуюче невиліковне захворювання легенів - азбестоз.

Вплив аерозолів на здоров'я людей

При вдихуванні аерозолів, які містять азбест, вугілля, цемент, вапняк, магнезит, мрамур, слюду, штучні мінеральні волокна, тальк, кремнезем, оксиди алюмінію, діоксид титану і цеоліти, часто виникають зміни в організмі людей. Найбільш характерні легеневі захворювання пов'язані з професійною діяльністю людини – пневмоконіоз робітників вугільної промисловості (від впливу вугілля, каоліну, слюди і кремнезему), силікоз (характерний для робітників золотодобувної промисловості) і азбестоз. Більш рідкісним є сидероз (у робітників металургії), каоліноз (при роботі з глиною), талькоз та ін. Наявність продуктів неповного згорання, відомих як небезпечні токсини, канцерогени та мутагени на поверхні аерозолів, може спричинити серйозну загрозу для здоров'я людини.

Наявність в легенях аерозолів агресивного характеру призводить до блокування ферментативних процесів мастоцитів – основної хімічної лабораторії організму. Це призводить до порушення процесів відновлення клітинних мембран, в результаті чого сконцентровані в легенях лімфоцити неспроможні забезпечити протипухлинну дію. Вказані механізми зумовлюють утворення пухлинної клітини. В цьому процесі можуть брати участь віруси, ендогенні токсичні речовини та ін., які тільки поглиблюють вказані процеси [2]. Легені є великим ефективним адсорбційним фільтром; вони захоплюють і утримують аерозолі. Розмір, форма і довгоживучість – важливі характеристики у визначенні місцеположення аерозолів в організмі людини.

Щодо аерозолів, які зумовлюють захворювання людини, то час їх перебування в організмі людини є важливим показником. Амфіболові волокна, наприклад, можуть лишатися в легенях на весь час життя людини. Деякі аерозолі можуть спричинити канцерогенез та мутації, взаємодіючи з клітинними ліпідами, протеїнами, ДНК та іншими біомолекулами. Активність азбесту визначається наявністю волокон, які в змозі проникати через стінки клітин організму. Домішки оксидів заліза, які містяться в більшості сортів азбесту, дістають доступ до внутрішньої порожнини клітини. Хімічні сполуки, які є в наявності у внутрішній порожнині клітини, можуть взаємодіяти з іонами заліза, що містяться в азбесті, з утворенням так званих хелатних комплексів і цей хелатний комплекс може переміщуватися в клітині. Він має окислювальні властивості і може генерувати вільні радикали, що стимулює канцерогенні властивості азбесту.

Залізовміщуючі мікрочастинки, які виникають при згорянні вугілля, можуть спричиняти той самий результат, що й радіація, шляхом утворення вільних радикалів [2]. Механізм цього явища – фагоцитоз частинок, який може призводити до неконтрольованого проникнення металів до клітини шляхом зв'язування з низькомолекулярними хелатами. Коли редокс-потенціал змінюється, хелатний комплекс переміщується в клітині і спричинює утворення вільних радикалів, які здатні зруйнувати ДНК та інші біомолекули.

Дослідження аерозолів

Експериментальні методи дозволяють досліджувати аерозолі на різних рівнях деталізації. Інфра-червона спектроскопія дозволяє виявляти окремі особливості ближнього порядку, наявність деяких молекулярних комплексів, в тому числі і поверхневих обірваних зв'язків. Електронна мікроскопія дає інформацію про форму, розміри і ступінь кристалічності окремих частинок. Мас-спектрометрія дає інформацію про усереднений елементний склад аерозолів. Проте спільно реконструювати у всіх деталях просторово неоднорідну структуру і склад аерозольної частинки, а головне правильно спрогнозувати фізико-хімічну поведінку такої частинки в різних середовищах, є далеко непростим завданням, що вимагає комплексного підходу. Експериментальні *in situ* дослідження в цьому напрямку з використанням методик високої роздільної здатності, в тому числі мас-спектрометрії вторинних іонів, дозволяють значно просунутися в розумінні медико-біологічних аспектів поведінки аерозолів в навколишньому середовищі.

Дослідження процесів формування аерозолів набуває особливої актуальності. Перш за все, це стосується складу і ефектів «успадкування» структури як безпосередньо при формуванні аерозольної частинки, так і під час подальшого її перебування в атмосфері і після попадання в живий організм. Це дає можливість виділити дві найважливіші групи проблем фізико-хімічного характеру:

- вплив структури матричного матеріалу на початкові параметри аерозолі: функцію розподілу частинок за розмірами, початкову структуру ядра частинки, первинну дефектність, реактивність та інші властивості її оболонки;

- еволюція властивостей поверхневої оболонки частинки під впливом структури ядра в ході подальшої релаксації частинки в цілому, взаємодії її з повітрям і т.п.

Автор ставив перед собою задачу показати ефективність комбінованого підходу до дослідження аерозолів, який включає вивчення складу і структури аерозолів і базується на застосуванні як традиційних методів дослідження, так і високочутливого методу мас-спектрометрії вторинних іонів (пошарове розпилення зразків кварцу).

Дослідження елементного складу аерозолів

Промисловий пил характеризується великою різноманітністю за хімічним складом, розміром частинок, їх формою, щільністю, характером країв частинок тощо [1-3, 11]. Так, наприклад, для пилової суміші, яка у вигляді аерозолів викидається в повітря при доменному процесі, характерний такий фазовий склад: а) магнітні частинки червоно-бурого кольору (0,1 мм); б) немагнітні виділення чорного кольору з сильним блиском, неправильної, оплавленої форми, що нагадують шлак; в) уламки (до 0,3–0,5 мм) білого, кремового кольору. Приблизне співвідношення між фазами а:б:в складає 50:40:10 відповідно.

В різних зразках пилу металургійної промисловості (м. Кривий Ріг) визначено елементи (наведено в порядку зменшення концентрації): агломераційного виробництва – Fe, Ca, S, Cr; доменного – Fe, Ca, S, Cr, Cl; колошникового доменної печі – Ca, Fe, S, Cu, Zn; цеху переливів чавуну – C, Fe, Ca, Ti, Cr, Al, Mg, Ni, K; з конверторного цеху – Ca, S, Fe, Al, S.

В зразках пилу різних циклів виробництва алюмінію (м. Запоріжжя) визначено такі елементи: глиноземному з виробництва алюмінію (порошок, який складається з уламків розміром 2–15 мкм) – Al, N, C, F; бокситовому (розмір зерен 3–5 мкм) – Al, S, Fe, Ca, C,

Cl, N; виробництва силуміну (складається із зерен різної форми, величини, забарвлення) – Al, Fe, Na, Si, N; з виробництва алюмінію (середній розмір частинок ~0,1 мм) – Al, C, Na, Fe, N, F, Si; вапняку на виробництві алюмінію – Ca, C, Si, Cl.

В зразках пилу на хімічному виробництві присутні такі елементи: на виробництві полівінілхлориду (м. Калуш) – Cl, C, S, Na; алебастру (м. Коростишів) – Ca, S, C, Cl, Si, Al; вапняку при хімічному очищенні води для виробництва (м. Дніпродзержинськ) – Ca, Cl, S, Si, Fe, Al, Pb.

Аналіз елементного складу зразків цих підприємств показав, що пил кожного типу виробництва відображає склад продукту, який випускається. Частинки, які містять залізо, істотно переважають у доменному пилі. Вміст алюмінію і фтору великий у зразках (пил виробництва алюмінію), а вміст натрію і кальцію – в зразках (пил хімічного виробництва). Всі ці компоненти входять до складу оксидів і, як правило, мають своїм супутником кремній.

Для золи-виносу, яка у вигляді аерозолів викидається в повітря при згорянні мінерального палива на теплових електростанціях України, характерними є:

- продукти згорання антрациту (вугільна зола) представлені сумішшю частинок темно-сірого кольору. Суміш складена переважно з уламків чорного кольору (0,2–0,5 мм) та склоподібних кульок (переважно, діаметром 3–10 мкм; 0,1–0,15 мм – рідкість).

- продукти згорання суміші мазуту та вугілля (мазутна зола) – сажа чорного кольору, складена з крихких глобул (чорних кульок) діаметром 0,1–0,5 мм (переважно 0,2–0,3 мм), які при натискуванні легко руйнуються. Рідше трапляються скупчення дрібних глобул неправильної форми розміром до 5–7 мм, іноді до 1 см. Крім сажі, в мазутній золі трапляються прозорі зерна кварцу (уламки і окатані індивіди) та інших мінералів розміром до 0,5–0,7 мм. На рис. 1 показано золу київської ТЕЦ-4.

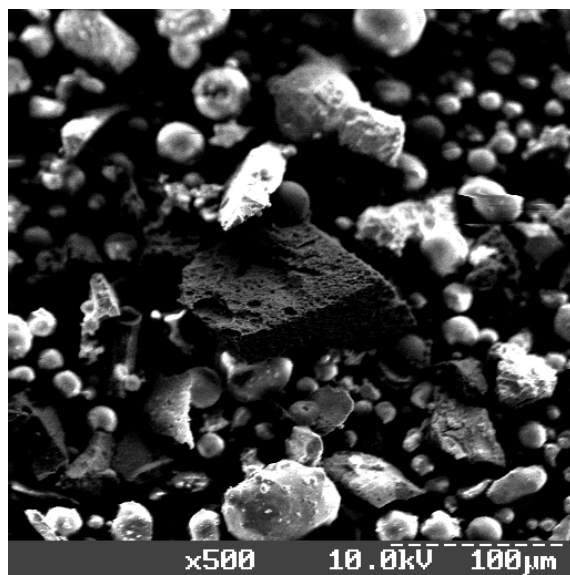


Рис. 1. Складові золи київської ТЕЦ-4 (скануючий електронний мікроскоп «РЭММА-102»)

Існує достатньо доказів канцерогенності кристалічного кремнезему [2, 6, 7]. Його канцерогенність залежить як від характеристик самого кварцу, так і зовнішніх чинників, які впливають на його біологічну активність або поширеність його поліморфних модифікацій. Кварц в легенях викликає послідовні клітинні і біохімічні зміни. Невеликі його кількості можуть викликати пошкодження легень людини. Всі форми кристалічного кремнезему дуже небезпечні своєю тривалою здатністю викликати незворотне захворювання (фіброз) [6]. Активність дробленого кварцу визначається механічними пошкодженнями стінок кліток організму (гострими гранями кристалів кварцу), що

зрештою призводить до силікозу. Кварц важко виводиться з організму і внаслідок цього може тривалий час продовжувати деструктивно впливати як на епітелій, так і на альвеолярні макрофаги.

При механічному утворенні кварцових аерозолів головну небезпеку представляють не домішки, які переносяться аерозольною частинкою, нехай навіть токсичні, а наявність в оболонці цієї частинки обірваних зв'язків ("dangling-bonds") та інших поверхневих дефектів, які успадковують структуру матричного матеріалу [7, 12].

Вважається, що дефекти оболонки аерозольної частинки за певних умов беруть активну участь у формуванні вільних радикалів або безпосередньо, або як каталізатори відповідних реакцій. При цьому навіть хімічні реакції за участю нейтральних речовин на поверхні аерозолів можуть призводити до їх каталітичних перетворень у токсичні сполуки, які потрапляють в організм людини при вдихуванні аерозолів.

Дослідження кварцу

Комбінований підхід до вивчення складу і структури природного кварцу базується на застосуванні методу мас-спектрометрії вторинних іонів, електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії. Насичена мікротріщинами поверхня природного кварцу служить вдалою модельною системою для початкової стадії формування частинок при механічному подрібненні кварцу. Мас-спектр вторинних іонів (Si_nO_m^+ , SiH^+ , SiO^+ , SiOH^+ , H^+ , OH^+ , O^+ тощо) крім елементного складу містить інформацію про наявність обірваних зв'язків. Пошаровий аналіз дозволяє виявляти його структуру [11-13].

Механічно оброблений поверхневий шар кварцу насичений мікротріщинами. Внутрішня поверхня мікротріщин має підвищену активність, причому згідно з [14] протікання реакцій на ній може не вимагати термічно активованого подолання бар'єру. Поведінка кисню в такій системі при іонному пошаровому розпилюванні може також служити ілюстрацією процесів при формуванні аерозолів при згорянні палива. Вважається, що температура згоряння недостатня для структурних перетворень всередині ядра частинки, проте нічого невідомо про перебудову поверхні і прилеглої оболонки, а також про рівень активності такої поверхні. Механічна обробка матеріалу, зокрема кварцу, є одним з відомих методів активації поверхні. Розрив і перегруповування зв'язків під дією механічної напруги в кварці призводить до утворення так званого механічно активованого кремнезему [10]. Властивості останнього, в якійсь мірі, аналогічні властивостям оболонки аерозольної частинки.

Аналіз мас-спектрів цієї модельної системи дозволяє отримати деяку інформацію щодо структурної перебудови поверхні та її активності. Проте для необхідної детальної обробки мас-спектрів потрібне широке застосування моделювання всіх процесів, які супроводжують пошаровий аналіз зразків. В цьому напрямку при дослідженні кварцу вже отримано певні результати. Як приклад, можна розглядати кінетику зміни виходу вторинних іонів Si^+ (рис. 2) при пошаровому аналізі зразків кварцу, відібраних із золоторудного родовища «Балка широка» [11, 12].

При розпиленні зразків природного кварцу спостерігається зміна виходу вторинних іонів Si^+ . При цьому величина виходу приймає стабільне значення після певного часу розпилення зразка кварцу – $\Gamma_{\text{Si(ст)}}$. На початковому моменті іонного бомбардування відбувається різке зростання виходу вторинних іонів – $\Gamma_{\text{Si(макс)}}$, що пов'язано з наявністю на кварці приповерхневого дефектного шару. Незважаючи на однакові умови експерименту, мас-спектри вторинних іонів приповерхневого шару кожного з вивчених зразків кварцу відрізняються між собою. Ці відмінності найбільш істотні між зливним (1–3), дрібнозернистим, цукроподібним (5) і дрібнозернистим, прозорим (6) різновидами кварцу.

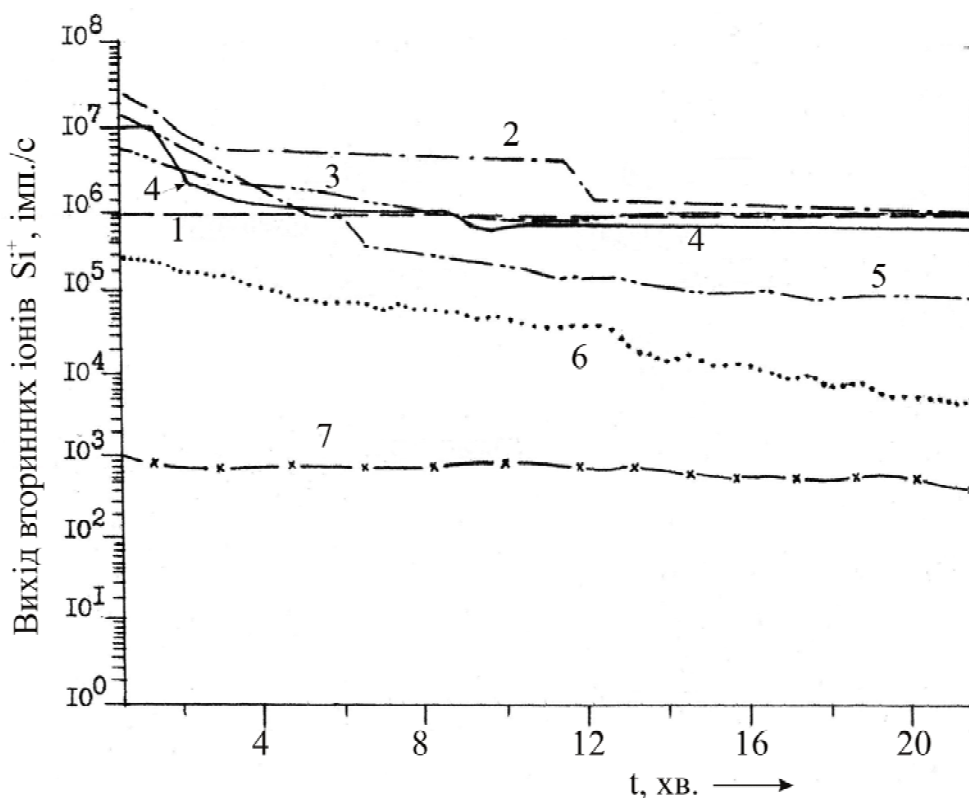


Рис. 2. Вихід вторинних іонів Si^+ із зразків кварцу, відібраних із золоторудного родовища:

1 – зливний сірий кварц; 2 – зливний білий кварц; 3 – зливний білий, напівпрозорий кварц; 4 – зливний димчастий кварц; 5 – кварц дрібнозернистий, цукроподібний; 6 – кварц дрібнозернистий, прозорий; 7 – зливний прозорий кварц.

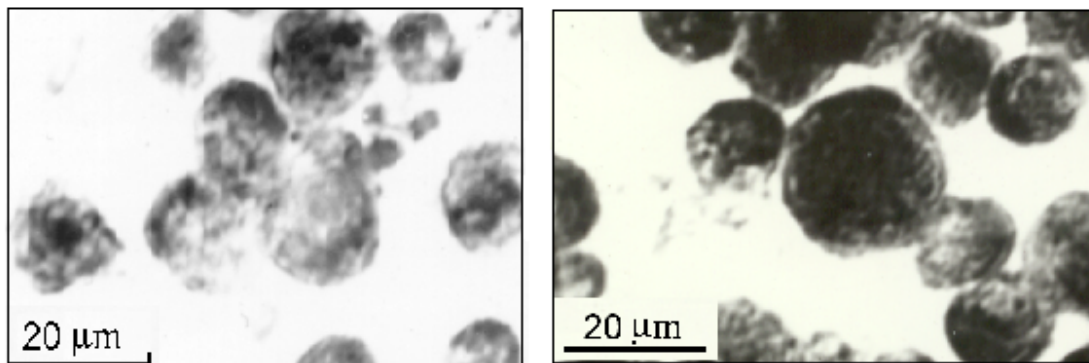
Отримані результати свідчать про залежність властивостей механічно порушеного шару від структури кварцу і виходу вторинних іонів з нього: SiH^+ , SiOH^+ , H^+ , OH^+ та ін. У випадку відсутності такого шару вихід вторинних іонів кремнію залишається на постійному рівні (див. рис. 2, криві 1 і 7), що свідчить про малу залишкову дефектність кварцу.

Оскільки кварц має здатність генерувати вільні радикали, то ключову роль в шкідливості кварцових аерозолів, напевно, відіграє поверхня кварцу.

Дослідження впливу аерозолів на легені людей

Автором і групою дослідників Інституту хімії поверхні та Центру невідкладної пульмонології НАН України [2] досліджено зразки пилових клітин з інкорпорованими пиловими мікрочастинками, вилученими з легень хворих пацієнтів (рис. 3). Метою дослідження було встановлення особливостей клітинних реакцій респіраторної системи людини в умовах інкорпорації аерозолів. Встановлювалася кореляція між виявленим хімічним складом і агресивністю пилових аерозолів та особливостями клітинних реакцій.

На рис. 3 показано електронно-мікроскопічні знімки зразків легневих клітин з інкорпорованими пиловими частинками, які були вилучені у хворих людей. Ліворуч – (рис. 3А) зразок клітин хворого на двосторонній хронічний обструктивний бронхіт. Переважають макрофаги розміром 7–10 мкм, хоча є мікрофаги розміром близько 5 мкм і 15–20 мкм. Макрофаги більшого розміру вміщують непрозорі включення розміром біля 1 мкм, які часто утворюють скупчення об'ємом до 30–50 % (від об'єму макрофагу). Нерідко оболонка мікрофагу охоплює так багато непрозорих виділень, що вона стає непрозорою. Праворуч – (рис. 3Б) зразок клітин легень хворого на бронхіальну астму (затяжний напад). Макрофаги круглі (кульки), овальної (еліпсоїд обертання) форми. В поперечнику їх величина складає від 8–10 до 26–28 мкм, переважає 8–10 мкм.



А)

Б)

Рис. 3. Електронно-мікроскопічні знімки клітин легень з інкорпорованими пиловими мікрочастинками

В середині макрофагів знаходяться непрозорі включення ізометричної форми розміром дещо менше – 1–2 мкм. В одному макрофагу може бути декілька цих включень, а іноді їх настільки багато, що вони (макрофаги) стають непрозорими.

Наведені результати свідчать про можливість прогнозування розвитку пухлинного процесу в легенях внаслідок активного контакту людини з довкіллям [2, 5]. Механізми канцерогенезу підлягають подальшому вивченню. Про роль міжклітинних взаємодій в процесах канцерогенезу є великий об'єм інформації. На основі одержаних результатів є можливість сформулювати деякі з них. Одним з найважливіших є взаємодія з імунокомпетентними клітинами за рахунок продукції інтерлейкінів, які за певних обставин здатні взаємодіяти з малігнізованими клітинами, і результат цієї взаємодії може мати діаметрально протилежну спрямованість. Одержані результати [2, 6] дозволяють моделювати процеси канцерогенезу. Початковою його платформою є кооперація метаболічних порушень в організмі людини, що проявляється в порушенні функції клітин імунної пам'яті з наступним порушенням механізмів протеїноутворення, в тому числі функціонально-специфічних протеїнів [2]. Вказані зміни ведуть до суттєвого збільшення кількості лімфоцитів як імуноутворюючих клітин, які найперше концентруються в тест-органі легенів. Необхідною умовою є наявність в легенях пилових включень агресивного характеру, що веде до блокування ферментативних процесів мастоцитів – основної хімічної лабораторії організму. Це веде до порушення процесів відновлення мембран клітин, в результаті чого сконцентровані в легенях лімфоцити, неспроможні забезпечити протипухлинний ефект. Вказані механізми зумовлюють утворення пухлинної клітини. В цьому процесі можуть брати участь віруси, ендogenousні токсичні речовини тощо, але вони тільки поглиблюють вказані процеси.

Для пошуку кореляції між виявленим хімічним складом і агресивністю пилових аерозолів та особливостями клітинних реакцій застосовувались методи досліджень, які включали загальноприйняті клінічні, лабораторні, рентгенологічні тести. З метою вивчення впливу небезпечних сполук та їх хімічних перетворень на живий організм був проведений аналіз зразків легеневої клітини хворих людей методом лазерної мас-спектрометрії. Для цього була вдосконалена експериментальна техніка вилучення з легень пиловміщуючих клітин, що дозволяє концентрувати ці клітини на спеціальних носіях, пристосованих для вивчення складу клітин цим методом.

На рис. 4 показано результати лазерного мас-спектрометричного аналізу біопроб легень людини (зразки А – D), де встановлено наявність пиловидних частинок та визначено їх елементний склад.

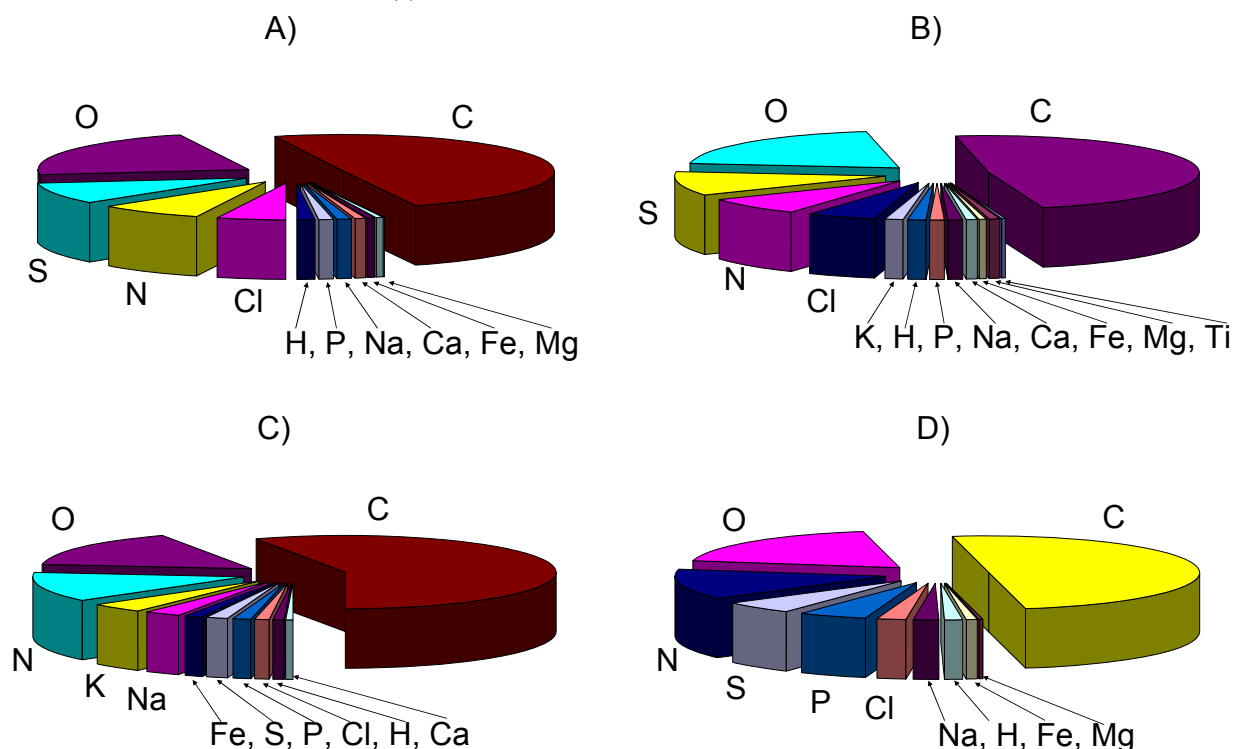


Рис. 4. Елементний склад пилових частинок, інкорпорованих в легенях хворих людей, вагові %:

А – пилові частинки в легенях хворого на стадії затяжного нападу бронхіальної астми – С, О, S, N, Cl – основні елементи; H, Na, P, Ca, Fe, Mg – елементи у невеликій концентрації; Cu, Se – елементи-сліди;

В – пилові частинки в легенях хворого на двохсторонній хронічний обструктивний бронхіт – С, О, S, N, Cl – основні елементи; K, H, P, Na, Ca, Mg, Fe, Ti – елементи у невеликій концентрації; Sr – елементи-сліди;

С – пилові частинки в легенях хворого на хронічний обструктивний процес у фазі загострення (продуктивний процес правої легені) – С, О, N, K, Na – основні елементи; P, S, Fe, Cl, H, Ca – елементи в невеликій концентрації; Cd, Se, Bi – елементи-сліди;

Д – пилові частинки в легенях хворого на стадії інфільтративного процесу верхньої долі легені неуточної етіології – С, О, N, S, P, Cl – основні елементи; Na, H, Fe – елементи в невеликій концентрації; Mg, F – елементи-сліди.

Звертає на себе увагу збільшення вмісту заліза у зразках А, В і С. Вище вже згадувалося, що залізовміщуючі мікрочастинки, які виникають при згорянні вугілля, можуть мати яскраво виражений патогенний вплив на організм. Аналіз цих даних показує, що ми маємо справу не тільки з кварцовими або алюмосилікатними частинками, а й з частинками, які утворилися при неповному згорянні органічного палива і/або вугілля, небезпечними для здоров'я людей. Вміст токсичних елементів в них істотно відрізняється. Ми знову приходимо до необхідності комбінованих досліджень як складу, так і структури аерозолів.

Інтенсивні викиди в атмосферне повітря України дають підприємства чорної і кольорової металургії, хімічної промисловості, електроенергетики та ін. Найгостріші проблеми забруднення навколишнього середовища в Україні в Донецькій, Дніпропетровській і Луганській областях, які водночас є найбільш промислово розвинутими регіонами [2, 5]. Основними галузями спеціалізації цих областей є вугільна, металургійна, хімічна, машинобудування.

Особливої уваги потребують питання, пов'язані з радіонуклідним забрудненням місцевості і населення м. Жовті Води Дніпропетровської області. Видобуток та збагачення уранових руд, який проводиться Східним гірничо-збагачувальним комбінатом (Східний ГЗК Держкоматому України) є специфічною особливістю формування радіаційної обстановки в м. Жовті Води. Причому радіаційно небезпечні об'єкти розташовані головним чином в межах міста. Це група шахт, гідрометалургійний завод та його резервне хвостосховище в кар'єрі бурих залізняків, технологічні траси поблизу міста, головне хвостосховище в балці «Щ», до якого потрапляють відходи збагачення уранових руд. Підприємства по видобутку та переробці уранових руд – це потужні джерела радіаційного впливу на навколишнє середовище (радон і торон та їх продукти розпаду, гамма-випромінювання, аерозолі та ін.), що потребує проведення цілого комплексу спеціальних заходів, спрямованих на зниження радіаційного забруднення довкілля, а також радіаційного та соціального захисту мешканців, які вимушені проживати в зоні техногенного радіаційного впливу. Джерелами радіоактивного забруднення в місті є склади балансової та позабалансової по урану руди, пустої породи; гідрометалургійний завод та відходи його виробництва, заскладовані в сховищах наливного типу; рідкі стоки (рідка фаза хвостової пульпи, яка нейтралізується вапняковою пульпою); шахтні води; вентиляційні викиди; транспортні маршрути (залізничні колії, технологічні автомобільні шляхи, пульпогони до хвостосховищ). На формування радіаційного становища в місті впливає забруднення доріг, тротуарів, житлових будинків, шкіл та дитячих садків, інших споруд і приміщень гірськими породами, які містять радіоактивні матеріали, що негативно впливає на навколишнє середовище та на мешканців міста. Підвищена радіоактивність частини території міста обумовлена тим, що при будівництві доріг, майданів, фундаментів житлових будинків приватного сектору використовувалися будівельні матеріали з підвищеним вмістом радіоактивних елементів (забалансові руди і породи гірничого виробництва) [5]. Для м. Жовті Води характерні високі концентрації радону і торону – 10400 і 24 Бк/м³ відповідно [4].

Для всіх груп захворювань в умовах м. Жовті Води характерна тенденція збільшення рівня захворюваності з незначними коливаннями в різні роки. Високий рівень поширеності хвороб по місту спостерігається в будівлях в районі парку «Слава», які будувалися в 50-60-ті роки з використанням будівельних матеріалів з відвалів шахтного походження, де спостерігається досить часто підвищений рівень гамма-фону та радону в приміщеннях будівель. Тут спостерігається поширеність гострого інфаркту міокарду, гіпертонічної хвороби, стенокардії, хвороб органів дихання, цереброваскулярних хвороб та захворювань органів сечостатевої системи. Небезпеку для населення в поширеності хвороб становлять дільниці міста, де населення проживає в умовах приватного сектора і які найближче розташовані до шахт. Тут можливий вплив на населення шахтних викидів та підвищеного рівня радону. Небезпеку для загальної захворюваності населення становлять також дільниці міста, які розташовані неподалік хвостосховища гідрометалургійного заводу. На периферійних дільницях міста, на яких має місце вплив пилових викидів золівдвалу теплоелектроцентралі і гідрометалургійного заводу та його хвостосховища, спостерігається підвищена захворюваність хворобами органів дихання, а кількість професійних захворювань пневмоконіозів перевищує обласний рівень [5].

Не зменшуючи значення проведених досліджень для визначення завдань щодо поліпшення стану системи навколишнє середовище – здоров'я людини, водночас варто зауважити, що конкретні заходи вирішення назрілих проблем можна розробити тільки за умов комплексних досліджень. Констатація того факту, що несприятлива екологічна ситуація, яка склалася на сьогоднішній день в Донецько-Придніпровському регіоні, і інформація, що серед об'єктивних умов такого становища є спеціалізація регіону саме на тих видах виробничої діяльності, які завдають найбільший внесок в порушення

екологічної рівноваги, не можуть виправдовувати зростання захворюваності людей. Розробка і здійснення обґрунтованих заходів щодо комплексного використання мінерально-сировинних, паливно-енергетичних ресурсів і відходів виробництва, насамперед у вугільній, металургійній, хімічній промисловості, сприятимуть позитивному розв'язанню завдань охорони навколишнього середовища.

Висновки

Досліджено аерозолі вугільної, металургійної, хімічної, будівельної промисловості і визначено їх елементний склад. Найгостріші проблеми забруднення навколишнього середовища в Україні – в Донецькій, Дніпропетровській і Луганській областях, які водночас є найбільш промислово розвинутими регіонами (для м. Жовті Води Дніпропетровської області характерні високі концентрації радону і торону).

На основі досліджень подрібненого кварцу, при наявності дефектного приповерхневого шару в одних випадках або практично повної його відсутності в інших, з'являється можливість прогнозувати властивості кварцу в залежності від складу і структури цього шару. Оскільки кварц має здатність генерувати вільні радикали, то ключову роль в шкідливості кварцових аерозолів відіграє, напевно, поверхня кварцу.

Дослідження зразків легеневи́х клітин з аерозолями хворих людей дозволяє прогнозувати шкідливість аерозолів для людей.

1. Richards R. What effects do mineral particles have in the lung? // *Mineralogical Magazine*, 2003, 67. P. 129–139.

2. Зиков Г.О., Діденко П.І., Богатирьов В.М., Покровський В.О. Дослідження елементного складу твердих промислових аерозолів методом лазерної мас-спектрометрії // *Экотехнологии и ресурсосбережение*. – 2000. – № 4. – с. 47–51.

3. Покровський В.О., Усенко Ю.Д., Діденко П.І. та ін. Мас-спектрометрія промислових аерозолів України // Фінальний звіт за проектом УНТЦ № 1068, 1998–2001. – с. 3–81.

4. Діденко П.І. Елементний склад твердих промислових аерозолів // *Збірник наукових праць ІГНС НАН та МНС України. Серія «Геохімія та екологія»*. – Київ. – 2001. – Вип. ¾. – С. 226–232.

6. Brown R.K., Moll W.F., Ampian S.G., Miles W.J., Coogan S.L. The problem with quartz – When it is a Health Hazard, and Why? // *Mineralogical Society Bulletin*, 2003. – N 138. – P. 3–6.

7. Комов И.Л., Фролов О.С., Диденко П.И. и др. Основные проблемы радоновой безопасности. Киев: «Логос», 2005. – 352 с.

8. Угай Я.А. Введение в химию полупроводникового производства. – М.: Высшая школа, 1975. – 302 с.

9. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.

10. Муратов О.Э., Тихонов М.Н. Канцерогенные риски тепловой и атомной энергетики // *АНРИ*. – 2004. – № 4. – с. 35–42.

11. Ребиндер П.А. Всесоюзный симпозиум о природе трения твердых тел. – Гомель, 1969.

12. Диденко П.И. Структурные особенности природного кварца по данным масс-спектрометрии вторичных ионов // *Поверхность*. – 2008. – № 7. – с. 83–86.

15. Люлько О.В., Стусь В.П. Виконання робіт з оцінки впливу забруднення навколишнього природного середовища на здоров'я мешканців з урахуванням віддалених у часі наслідків. 1 етап: Вивчення стану здоров'я мешканців м. Жовті Води, які знаходяться під впливом комплексу шкідливих факторів (підвищена радіоактивність,

радон, важкі метали та ін.) //Звіт про науково-дослідну роботу Дніпропетровськ, 2002 – с. 3-130.

16. Діденко П.І. Забруднення повітря аерозолями і фізико-хімічний аспект їх патогенних властивостей // Геохімія та екологія Збірник наукових праць Київ, ІГНС, 2007 – вип. 15. – С. 43–54.

17. Ефремов А.А., Діденко П.И., Романова Г.Ф. Матричные эффекты в масс-спектрах вторичных ионов при распылении кварца ионами молекулярного кислорода // Известия РАН. – 2006. – Т. 70. – № 6. – с. 862–866.

П.И. Диденко

АЭРОЗОЛИ И ИХ ВРЕД ДЛЯ НАСЕЛЕНИЯ УКРАИНЫ

Исследовано аэрозоли угольной, металлургической, химической, строительной промышленности и их элементный состав. Самые острые проблемы загрязнения окружающей среды в Украине в Донецкой, Днепропетровской и Луганской областях, которые в то же время являются наиболее промышленно развитыми регионами (в г. Желтые Воды обнаружено высокие концентрации радона и торона). Обнаружено существование приповерхностного дефектного слоя в природном кварце, с помощью которого можно делать вывод о вредности кварцевых аэрозолей. Исследование образцов легочных клеток с аэрозолями больных людей позволяет прогнозировать, насколько они вредны для организма людей.

P.I. Didenko

AEROSOLS AND THEIR HARMFULNESS FOR POPULATION OF UKRAINE

The aerosols of coal, metallurgical, chemical, build industry and their element composition are studied. The sharpest problems of environment contamination in Ukraine - by Donetsk, Dnipropetrovs'k and Lugansk areas which are the most industrially developed regions (high concentrations of radon and thoron are found out in Zhovty Vody) are determined. Existence of subsurface imperfect layer in natural quartz by which it is possible to draw conclusion about harmfulness of quartz aerosols is discovered. Research of pulmonary cells samples with the aerosols of sick people allows to forecast, as far as they are harmful for the human organism.